

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252560

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl. C22C 14/00
C01B 3/00
C22C 1/00

(21)Application number : 06-068103

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 14.03.1994

(72)Inventor : KABUTOMORI TOSHIKI
TAKAHASHI TOSHIO
WAKIZAKA YUICHI

(54) HYDROGEN STORAGE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogen storage material capable of efficiently absorbing and desorbing hydrogen at ordinary temps. and capable of occluding a large amt. of hydrogen.

CONSTITUTION: The material is expressed by $Ti_{100-x-y-z}Cr_xAyB_z$, where A is ≥ 1 kind among V, Nb, Mo, Ta and W, B is ≥ 2 kinds among Zr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu, $0 < x < 70$, $0 < y < 80$, $0 < z < 20$ and $0 < x+y+z < 100$. The material has a body-centered cubic structure. The lattice constant (a) of the crystal is limited to conform to $2.95\text{\AA} < a < 3.10\text{\AA}$, and the radius of the virtual sphere in contact respectively with two metals at the center of the body of adjacent unit lattices and with two metals at the adjacent corners between the body centers is controlled to $\geq 0.33\text{\AA}$. Consequently, a large amt. of hydrogen is occluded at ordinary temps., and hydrogen is economically and practically stored and transported.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2935806

[Date of registration] 04.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-252560

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 C 14/00		A		
C 0 1 B 3/00		B		
C 2 2 C 1/00		N		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号	特願平6-68103	(71)出願人	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)3月14日	(72)発明者	兜森 俊樹 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(72)発明者	高橋 俊男 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(72)発明者	脇坂 裕一 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(74)代理人	弁理士 横井 幸喜

(54)【発明の名称】 水素貯蔵材料

(57)【要約】

【目的】 常温で有効に水素吸収、放出することができ、しかも優れた水素吸蔵量を示す水素貯蔵材料を提供する。

【構成】 一般式 $Ti_{100-x-y-z}Cr_xA_yB_z$ で表され、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの一種以上、BがZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの二種以上からなり、x, y, zが、 $0 < x < 70$ 、 $0 < y < 80$ 、 $0 < z < 20$ 、ただし $0 < x + y + z < 100$ の範囲内にあり、結晶構造が体心立方構造である。さらに結晶の格子定数aを、 $2.95 \text{ \AA} < a < 3.10 \text{ \AA}$ の範囲内にし、さらに、隣接する単位格子の体心にある2個の金属と、この体心間の近接する隅点にある2個の金属にそれぞれ接する仮想球の大きさを半径で 0.33 \AA 以上にする。

【効果】 常温で優れた水素吸蔵量を得ることができ、水素の貯蔵、輸送などを経済的に実用化できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ti_{100-x-y-z}Cr_xA_yB_z$ で表され、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの一種以上、BがZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの二種以上からなり、x、y、zが、 $0 < x < 70$ 、 $0 < y < 80$ 、 $0 < z < 20$ 、ただし $0 < x + y + z < 100$ の範囲内にあり、かつ結晶構造が体心立方構造であることを特徴とする水素貯蔵材料

【請求項2】 結晶の格子定数aが、 $2.95 \text{ \AA} < a < 3.10 \text{ \AA}$ の範囲内にあり、かつ、隣接する単位格子の体心にある2個の金属と、この体心間の近接する隅点にある2個の金属にそれぞれ接する仮想球の大きさが、半径で 0.33 \AA 以上であることを特徴とする請求項1記載の水素貯蔵材料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素を高密度でしかも常温にて可逆的に水素を吸蔵・放出することができる水素貯蔵材料に関する。

【0002】

【従来の技術】水素貯蔵材料は、常温、常圧下で液体水素の水素密度と同等かあるいはそれ以上の密度で水素を貯蔵できる材料であることから、これまでの液化水素あるいは高圧ボンベ方式のように極低温あるいは高圧力を必要としない優れた水素貯蔵方式を可能にする。さらに、水素貯蔵材料は、水素と可逆的に反応して、反応熱の出入りを伴って水素を吸蔵、放出する性質を有している。この反応を利用して水素を貯蔵、運搬する技術の実用化が図られており、さらに反応熱を利用して水素を熱貯蔵、熱輸送システムを構築する技術の開発、実用化が進められている。

【0003】これらの水素貯蔵合金を用いたシステムが実用化されるか否かは、その水素貯蔵合金の性能、とりわけ経済性の観点から水素吸蔵量の大小が問題になる。これまでに、水素貯蔵材料として、La-Ni, Mg-Ni, Ti-Fe, Mn-Ni, Ti-Mn、およびこれらの多元化した合金が開発、提唱されており、上記した各種用途への応用、実用化が図られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した水素貯蔵材料のうち、Mg-Ni合金を除き、いずれもその水素吸蔵量は最大で 200 cc/g 程度である。この程度の水素吸蔵量は、高圧水素ボンベの水素貯蔵密度と同程度であり、また反応熱を利用するシステムにおいてもこの材料から得られる熱量としては、従来の水素貯蔵合金を用いないシステムから得られる熱量と同程度である。しかし、水素貯蔵合金の合金コストがまだ高いこともあり、上記程度の水素吸蔵量では、水素貯蔵合金を用いたシステムは経済性から考えて必ずしも優位であるとは言い難い。一方、Mg-Ni合金は、 400 cc/g

と優れた水素吸蔵量を示す。しかし、水素吸蔵・放出反応が遅く、 350°C 以上の高温でなければスムーズに水素の吸収・放出ができないなどの欠点を有しており、実用化は難しい。本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、常温で可逆的に速やかに水素を吸収・放出でき、しかも従来材に比べて優れた水素吸蔵量を示す水素貯蔵材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち、第1の発明の水素貯蔵材料は、一般式 $Ti_{100-x-y-z}Cr_xA_yB_z$ で表され、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの一種以上、BがZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの二種以上からなり、x、y、zが、 $0 < x < 70$ 、 $0 < y < 80$ 、 $0 < z < 20$ 、ただし $0 < x + y + z < 100$ の範囲内にあり、かつ結晶構造が体心立方構造であることを特徴とする。

【0006】第2の発明は、上記発明において、結晶の格子定数aが、 $2.95 \text{ \AA} < a < 3.10 \text{ \AA}$ の範囲内にあり、かつ、隣接する単位格子の体心にある2個の金属と、この体心間の近接する隅点にある2個の金属にそれぞれ接する仮想球の大きさが、半径で 0.33 \AA 以上であることを特徴とする。

【0007】

【作用】本発明の合金は、五元系以上の組成から構成される合金であり、その結晶構造が体心立方構造であることを特徴としている。体心立方構造とすることによって、従来の水素吸蔵量を飛躍的に増大させることが可能となった。ここで、Crの組成比xを限定した理由を述べると、xが70以上では水素吸蔵量そのものが $H/M = 1$ よりも低下し、従来合金よりも水素吸蔵量が低下する。xが70未満では、従来合金よりもおおきな水素吸蔵量を示すが、特にxが $10 < x < 60$ の範囲では、 $H/M = 1.4$ 以上となり、従来合金と比べて著しく大きな水素吸蔵量を示すようになる。このため、xの組成範囲を、 $0 < x < 70$ に定めた。望ましくは、 $10 < x < 60$ である。

【0008】また、Ti-Cr系二元合金は、 1000°C 以上の高温で体心立方晶を示す合金であるが、これにAの元素を添加することにより、比較的低温にても体心立方晶が出現しやすくなり、より簡単な処理により体心立方晶を作り出すことが可能となる。また、単に体心立方晶が得られやすくなるばかりではなく、その水素吸蔵量を飛躍的に増加させる効果も有している。特に、Aの中でもVおよびMoにおいてこの効果が著しい。しかしその組成比yが80以上では、水素吸蔵量は大きいものの、水素放出がしづらくなり、可逆的な水素吸・放出量すなわち有効に利用できる水素吸蔵量が低下する。よって、yの組成範囲を $0 < y < 80$ に定めた。

【0009】さらに、Bの元素の添加は、水素化特性の中の圧力-組成-等温曲線におけるプラトー性の改善や

平衡解離圧特性の制御に効果を示す。とりわけ、Feと他の元素との複合添加は、平衡解離圧特性を常温常圧付近に保ったまま、プラトー性の改善に大きく寄与する。しかし、B元素の組成比 z が20以上では、体心立方晶以外の相が出現しやすくなり、それによって体心立方晶の有する高吸蔵性の特徴が低下するようになる。このため、 $0 < z < 20$ の範囲に限定する。

【0010】さらに、本発明の合金が単に体心立方構造というだけではなく、格子定数 a が、 2.95\AA 以上かつ 3.10\AA 以下の範囲にあり、かつ結晶格子内の空隙が一定以上の場合に、水素吸蔵量が急激に増大する。すなわち、格子定数が上記範囲にあっても、水素吸蔵量の大幅な増加は期待されず、結晶格子内の空隙に配置可能な仮想球の大きさが半径で 0.33\AA 以上の場合に水素吸蔵量が大幅に増大する。この仮想球は、例えば図1に示すように、隣接する単位格子1、1の体心にある金属B1、B2と、体心間の近接する隅点にある金属A1、A2間の空隙におかれる仮想的なものであり、各金属に内接するものである。この 0.33\AA 以上確保される空隙に水素が侵入して占有することによって、水素吸蔵量が大幅に増大することになる。この大きさが 0.33\AA 未満であると、空隙への水素の侵入が円滑になされず、水素吸蔵量の大幅な増大は望めない。

【0011】

【実施例】以下に、この発明の実施例（発明材）を、本発明の範囲外の比較材と比較しつつ説明する。各成分原料をそれぞれ秤量して、表1に示す組成となるように配合した。この配合物を、アーク式真空溶解装置の銅製ルツボ内に収納し、高純度Arガス雰囲気下でアーク溶解し、装置内で室温まで冷却して凝固させた。さらに溶解後、合金の組成を均質化させることと、体心立方晶単相

とする目的で、Arガス雰囲気下において 1200°C から 1400°C の任意の温度にて、約10時間程度の熱処理を施した後、直ちに水冷処理を行った。このような処理を施すことによって、表1に示した本発明材は、いずれも体心立方晶単相であることを、粉末X線回折測定による構造解析から確認した。

【0012】これらの合金は、大気中で $50\sim 200\text{メッシュ}$ に粉碎して測定試料とし、各試料 5g を、水素吸収・放出量測定装置内のステンレス鋼製反応容器内に封入した。なお、上記試料を用いて水素吸収・放出特性を測定する前処理として、初期活性化処理を行った。すなわち、前記反応容器内を約 80°C に保持したまま、約1時間真空脱ガス処理を行い、その後反応容器温度を 20°C まで降下させ、約 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ の高純度水素を導入した。本発明材の試料は、このような操作によりただちに水素を吸収し始めた。水素吸収完了後、容器を 80°C に加熱しながら真空排気し、前記試料から水素を放出させ、初期活性化処理を完了させた。次に、反応容器を再び 20°C に保持し、 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ まで加圧し水素を吸収させて水素吸蔵量を測定した。

【0013】表1は、本発明材および比較材の、結晶構造と上記水素吸蔵量の測定結果を示す。表から明らかなように、本発明材はいずれも体心立方構造を有しており、比較材と比較して優れた水素吸蔵量を有していた。次に、図2は、Ti-Cr-V-Fe-Cu五元合金におけるTi、Cr、Vの組成比と格子定数および水素吸蔵量の関係を示す。この図から、格子定数が 2.95\AA 以上かつ 3.10\AA の場合に、水素吸蔵量が $200\text{cc}/\text{g}$ 以上の優れた値を示している。

【0014】

【表1】

試験材の結晶構造と水素吸蔵量

No.	組 成	結晶構造	水素吸蔵量(H/M)
本 発 明 材	1 $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{13}\text{V}_{40}\text{Fe}_{12}\text{Mn}_2$	BCC	1.7
	2 $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{13}\text{V}_{40}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_2$	BCC	1.8
	3 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$	BCC	1.7
	4 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cu}_5$	BCC	1.7
	5 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Zr}_5$	BCC	1.6
	6 $\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{15}\text{V}_{35}\text{Mo}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_5$	BCC	1.5
	7 $\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{15}\text{V}_{35}\text{Nb}_5\text{Fe}_5\text{Cu}_5$	BCC	1.4
比 較 材	8 $\text{Ti}_{33}\text{Cr}_{67}$	BCC	0.9
	9 TiCr_2	C14	0.8
	10 $\text{Ti}_{30}\text{Cr}_{60}\text{V}_5\text{Fe}_5$	BCC	1.0
	11 $\text{Ti}_{36}\text{Cr}_{57}\text{Mo}_7$	C14	1.0
	12 LaNi_5	CaCu ₅ 型	1.1

注) BCC: 体心立方晶

【0015】しかし、格子定数がこの範囲にあっても必ずしも水素吸蔵量が大きな値を示しているわけではない。さらに、格子定数がこの範囲にある合金で、図1のB1、B2の2個の金属と、A1、A2の2個の金属間の空隙に配置可能な仮想球の大きさと、水素吸蔵量との関係を図3に示す。この図からわかるように、水素が反応することによって水素が占有すると考えられる上記空隙の大きさと水素吸蔵量とは相関関係があり、大きな水素吸蔵量を示すためには、上記した格子間空隙の大きさが0.33Å以上なければならないことがわかる。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素貯蔵材料によれば、特定組成の五元系以上の材料の結晶構造

を体心立方構造に限定したので、水素吸蔵量が向上し、水素の貯蔵等のシステムを経済的に実用化することが可能になる。また、結晶の格子定数および格子位置の金属間空隙大きさを限定することにより、さらに水素吸蔵量が增大する効果がある。

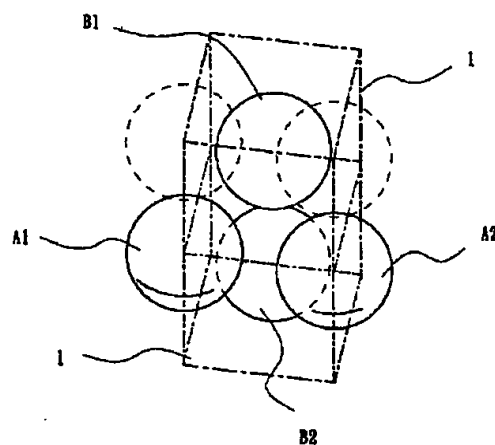
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、体心立方晶の結晶構造を示す模式図である

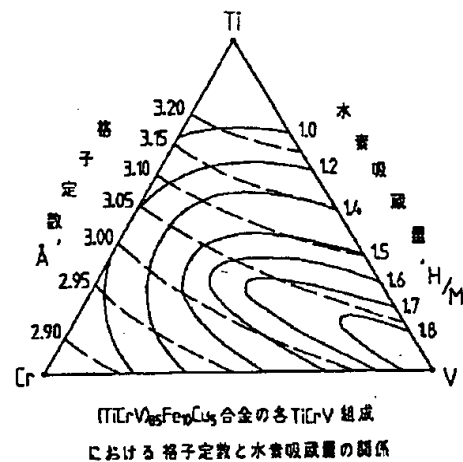
【図2】図2は、格子定数と水素吸蔵量との関係を示すグラフである

【図3】図3は、格子位置の金属間空隙大きさと水素吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

